

**Family list**

**1** family member for: **JP3124761**

Derived from 1 application

Back to JP3124761

**1 FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION**

**Inventor:** MISHIMA KIYOSHI; KAWANISHI NORIYUKI; (+1)

**Applicant:** MANAC INC

**EC:**

**IPC:** *C08K3/22; C08L67/00; C08L67/02* (+4)

**Publication info:** **JP3124761 A** - 1991-05-28

.....  
Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

# FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

Publication number: JP3124761

Publication date: 1991-05-28

Inventor: MISHIMA KIYOSHI; KAWANISHI NORIYUKI; SAKABAYASHI ATSUSHI

Applicant: MANAC INC

Classification:

- International: C08K3/22; C08L67/00; C08L67/02; C08K3/00; C08L67/00; (IPC1-7): C08K3/22; C08L67/02

- European:

Application number: JP19890262140 19891009

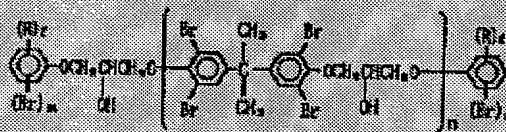
Priority number(s): JP19890262140 19891009

Report a data error here

## Abstract of JP3124761

**PURPOSE:** To prepare the title resin compsn. allowing neither sublimation nor blooming of a flame retardant to occur and causing neither viscosity increase nor gelation to occur during molding by compounding a thermoplastic polyester resin with a modified brominated epoxy resin having a specified degree of polymn as a flame retardant.

**CONSTITUTION:** The title flame-retardant resin compsn., useful for producing a molded electric or electronic part, is prepd. by compounding: 100 pts.wt. thermoplastic polyester resin (a polyalkylene terephthalate comprising terephthalic acid and a 2-10C glycol being pref.); 3-40 pts.wt., pref. 7-30 pts.wt., flame retardant comprising a modified brominated epoxy resin of the formula (wherein (n) is the average degree of polymn. and 2.5-50; R is 1-4C alkyl; (l) is 0-2; and (m) is 1-5); and 0.1-20 pts.wt., pref. 2-15 pts.wt. inorg. flame retardant (e.g. Sb2O3).



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-124761

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)5月28日

C 08 L 67/02  
C 08 K 3/22  
// (C 08 L 67/02  
71:00)

LPF  
KJR

8933-4J  
7167-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 難燃性樹脂組成物

⑯ 特 願 平1-262140

⑰ 出 願 平1(1989)10月9日

⑱ 発 明 者 三 島 清 志 広島県福山市箕沖町92番地 マナック株式会社箕沖工場内  
⑲ 発 明 者 川 西 教 之 広島県福山市箕沖町92番地 マナック株式会社箕沖工場内  
⑳ 発 明 者 酒 林 淳 広島県福山市箕沖町92番地 マナック株式会社箕沖工場内  
㉑ 出 願 人 マナック株式会社 広島県福山市西町2丁目10番1号  
㉒ 代 理 人 弁理士 津 国 肇 外1名

## 明 細 書

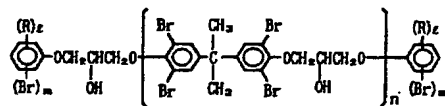
## 1. 発明の名称

難燃性樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部、

(B) 難燃剤として、一般式



(式中、nは平均重合度2.5～50を表し、Rは炭素数1～4のアルキル基を表し、*l*は0～2の整数を表し、mは1～5の整数を表す)で示される臭素化エポキシ樹脂変性物3～40重量部、並びに

(C) 無機系の難燃助剤0.1～20重量部からなる難燃性樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、電気、電子部品等の成形品として有用な難燃性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、難燃剤として特定重合度の臭素化エポキシ樹脂変性物を配合した難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関する。

(従来技術及び発明が解決しようとする課題)

ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等を代表とする熱可塑性ポリエステル樹脂は優れた物性、成形加工性を有しているため、近年機械部品、電気部品等の成形用材料として広く利用されている。特にガラス繊維等の強化充填剤を配合した強化組成物は、機械的性質、熱的性質、成形加工性等のバランスが優れており、エンジニアリングプラスチックとして期待は大きい。

しかしながら、これらの樹脂も燃えやすいという欠点を有している。特に、最近、電気、電子分野での用途が増大していることにともない、そ

の難燃化は防災上の見地から強く要望されている。

難燃性付与のために一般的に行われている方法としては、難燃剤としてデカブロムジフェニルエーテル、ヘキサブロムベンゼン、テトラブロムビスフェノールA等のハロゲン系難燃剤を配合し、さらに三酸化アンチモン等の無機系難燃助剤を併用する方法が知られている。これらの難燃化方法では、一応の難燃効果は認められるものの、難燃剤の樹脂表面への移行現象（ブルーミング）のため成形品の商品価値を著しく低下させるという問題があった。また、樹脂成形時の難燃剤の昇華、分解等により難燃効果が不十分となるという欠点を有していた。

これらの問題を解決するために、難燃剤としてテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂を配合し、さらに三酸化アンチモン等の無機系難燃助剤を併用するという方法が提案されている。しかしながら、かかる方法においては、難燃剤のブルーミング、昇華という問題は解決される

ものの、臭素化エポキシ樹脂は末端にグリシジル基を有するため、樹脂成形時に成形機内に長時間滞留すると3次元架橋してゲル化現象を引き起こし、さらには熱分解あるいは成形不能の状態となり、大きな問題を生じる場合がある。

上記のように、熱可塑性ポリエステル樹脂の難燃化方法は各種提案されているが、実用上満足できる方法は非常に少ないのが現状である。

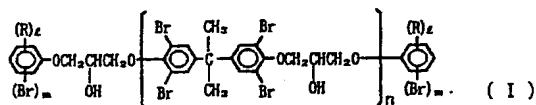
#### [発明の構成]

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、熱可塑性ポリエステル樹脂の難燃化について上記のような未解決の諸問題を全面的に解消すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の重合度を有し、テトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂の両末端のグリシジル基を臭素化フェノール系化合物で封止した構造を有する臭素化エポキシ樹脂変性物を難燃剤として配合したものは、難燃剤の昇華、ブルーミングおよび成形時の増粘・ゲル化現象を起こさないことを見出し、本発明を完成するにいたった。

即ち、本発明は、(A)熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部、

(B)難燃剤として、一般式



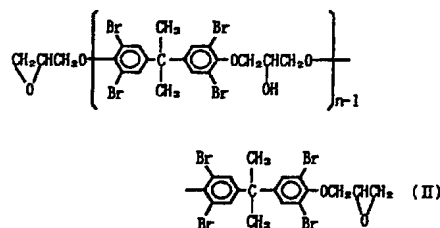
(式中nは平均重合度2.5～50を表し、Rは炭素数1～4のアルキル基を表し、 $\ell$ は0～2の整数を表し、mは1～5の整数を表す)で示される臭素化エポキシ樹脂変性物3～40重量部、並びに

(C)無機系の難燃助剤0.1～20重量部からなる難燃性樹脂組成物である。

本発明において用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸成分とジオール成分からなるポリエステルまたはオキシカルボン酸成分もしくはこれとジオール成分からなるポリエステルであり、特にテレフタル酸と炭素数2～10の脂肪族グリコールとから得られるポリアルキレン

テレフタレートが好ましく用いられる。代表的なものとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートが挙げられる。上記ポリエステルに他の第三成分を共重合したものや、上記ポリエステルを主体としたポリマーアロイ、ポリマーブレンドを使用することもできる。

本発明において難燃剤として用いられる臭素化エポキシ樹脂変性物は、式II



で示されるテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂と式III



(式中、R、 $\ell$ 及びmは前述と同じ)

で示される臭素化フェノールを等モル以上反応させることによって得られる。この際反応触媒として、水酸化リチウム等の塩基触媒；テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩；テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラエチルホスホニウムクロライド等の第4級ホスホニウム塩；又はベンジルジメチルアミン等の第3級アミン等を使用することができる。

本発明において難燃剤として用いられる臭素化エポキシ樹脂変性物(I)は、平均重合度が2.5～50である必要がある。平均重合度が2.5未満のものは軟化点が低いため、樹脂に配合した場合に樹脂の熱変形温度等の耐熱性が低下する。また、平均重合度が50を超える場合は軟化点が高くなるため、難燃剤を均一に分散させることが困難となり、樹脂の物性、難燃性等を低下させる原因となる。平均重合度の好ましい範囲は

本発明の組成物は、さらに補強有効量の強化充填剤、例えば炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化鉄、黒鉛、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリ繊維、金属繊維、セラミック繊維等を含ませることができる。なかでもガラス繊維が一般的に用いられ、機械的性質、耐熱性の向上、また成形収縮率の低下が図られる。このガラス繊維はシラン系のカップリング剤で処理して使用するのが一般的である。

#### [発明の効果]

本発明の組成物は、難燃性が優れ、しかも難燃剤の昇華がなく、樹脂との相溶性が良好であるためブルーミングという現象がなく、さらには、成形時の熔融粘度が安定しており、成形機内でのゲル化現象も起こらない。そのため成形中のトラブルは極力抑えられ安定した外観の優れた成形品が得られる。

#### (実施例)

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説

3～45であり、さらに好ましい範囲は3.5～40である。難燃剤の配合量はポリエステル樹脂100重量部に対して3～40重量部であることが必要である。3重量部未満では樹脂の難燃性が十分でなく、40重量部を超える場合は難燃性は十分であるが、樹脂の物性特に機械的性質や耐ドリッピング性が低下する。難燃剤の好ましい配合量は樹脂100重量部に対して5～35重量部であり、さらに好ましい範囲は7～30重量部である。

本発明において用いられる難燃助剤としては、代表的なものとして三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム等の無機アンチモン化合物が挙げられる。難燃助剤の添加量は樹脂100重量部に対して0.1～20重量部であることが必要である。0.1重量部未満では難燃性は不十分であり、また20重量部以上では樹脂の機械強度等の物性が低下する。好ましい範囲は1～17重量部、さらに好ましい範囲は2～15重量部である。

明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、以下において「%」は「重量%」を「部」は「重量部」を表す。

実施例及び比較例で使用した難燃剤A～Fを以下に示す。

A～Dは、前記構造式(I)において第1表に示す官能基、重合度及び臭素含有率を有する。

第 1 表

難燃剤	R	φ	m	M <sub>w</sub> *1)	n *2)	臭素含有率 (%)
A	-	0	3	7040	10.5	54.5
B	CH <sub>3</sub>	1	2	16200	26.0	53.3
C	-	0	3	1960	2.1	58.9
D	-	0	3	35000	57.1	53.5

\*1) GPC (ゲル浸透クロマトグラフ) 法で測定した重量平均分子量

\*2) GPC法で測定した平均重合度

0.1 g をテトラヒドロフラン 100 ml に溶解後、その 100 μl を東ソー製 CCPM システムに注入し、得られたクロマトグラムよりデータ処理装置を用いて標準ポリスチレン換算の重量平均分子量を計算する。分析条件は以下の通りである。カラム (東ソー製 TSK-Gel G4000Hx1X1, G3000Hx1X1, G2000Hx1X2 4 本連結)、移動相 (テトラヒドロフラン)、流速 (1.0 ml/min)、カラム温度 (40℃)、検出波長 (UV 254 nm)。

## 臭素含有率

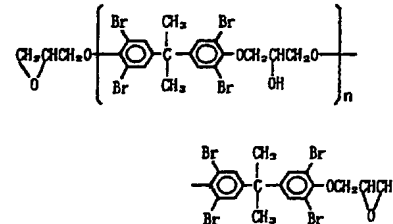
フラスコ燃焼法 (JIS K-7299)

実施例 1、2 及び比較例 1~6

ポリエチレンテレフタレート樹脂における物性評価

ポリエチレンテレフタレート樹脂 (固有粘度 0.58、融点 260℃)、本発明の難燃剤 A、B 及び比較例の難燃剤 C~F をそれぞれ使用し、それらに、三酸化アンチモン及び長さ 3 mm のガラス繊維 (旭ガラスファイバー製、チョップドスト

E は下記構造式 (II) で示され、GPC 法で測定した重量平均分子量は 6800、これより算出した平均重合度は 10.2 となる。臭素含有率は 52.1% であった。



F はデカブromジフェニルエーテルで、臭素含有率は 83.2% であった。

図 1 に難燃剤 A の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法) を示す。

難燃剤の重量平均分子量及び臭素含有率の測定は以下に述べる方法で行った。

## 重量平均分子量

ゲル浸透クロマトグラフ法により測定する。予め、東ソー製標準ポリスチレンを用い、分子量約 120 万までの検量線を作成する。次に試料

ランド 486A) を第 2 表に示す組成比で混合した。

二軸押出機のシリンダー温度を 280℃ に調節し、上記の混合物を熔融混練した後、シリンダー温度 275℃、金型温度 90℃ に調節した射出成形機に供給し、シリンダー内の平均滞留速度を 20 秒として試験片に成形した。かくして得られた 8 種類の試験片の機械特性値を第 2 表に示す。

機械特性値は下記の方法により測定した。また、難燃性は米国難燃性試験法 UL-94 により測定した。第 2 表における V-0 は着火後 10 秒以内に自己消火し、ドリップ現象がないことを示す。

引張強度: ASTM D-638

曲げ強度: ASTM D-790

熱変形温度 (HDT):

JIS K-7207

難燃剤のブルーミング性: 120℃ 1 時間保持後のブルーミング状態を目視で判定する。

第 2 表

	難燃剤	組 成 (重量部)				機 械 特 性			難燃性 UL-94	ブルーミング性
		ポリエチレン テレフタレート	難燃剤	三 酸 化 アンチモン	ガラス繊維	引張強度 kg/cm <sup>2</sup>	曲げ強度 kg/cm <sup>2</sup>	HDT ℃		
実施例 1	A	100	12	6	30	1330	2010	234.5	V-0	無
2	B	100	12	6	30	1310	1980	234.0	V-0	無
比較例 1	A	100	2	6	30	1360	1990	235.3	V-2	無
2	A	100	50	6	30	1120	1630	232.8	V-0	無
3	C	100	12	6	30	1260	1890	226.5	V-0	無
4	D	100	12	6	30	950	1560	234.2	V-1	無
5	E	100	12	6	30	1330	1990	234.0	V-1	無
6	F	100	10	6	30	1310	1960	234.2	V-1	有

実施例 3、4 及び比較例 7、8

ポリブチレンテレフタレート樹脂におけるゲル化時間の測定

ポリブチレンテレフタレート樹脂（固有粘度 0.80、融点 224℃）、本発明の難燃剤 A、B 及び比較例の難燃剤 E、F をそれぞれ使用し、三酸化アンチモン及び長さ 3mm のガラス繊維（旭ガラスファイバー製、チョップストランド 486A）を第 3 表に示す組成比で混合した。

二軸押出機のシリンダー温度を 250℃ に調節し、上記の混合物を可塑化、混練後冷却してペレットを得た。このペレットをラボプラストミル（東洋精機製）を使用し、270℃/70 rpm の条件で混合し、時間によるトルク変化を測定し、これによりゲル化時間を求めた。ゲル化時間が短いほどゲル化し易く、実際の成形加工において増粘・ゲル化現象を起こしやすい。この結果を第 3 表に示す。

第 3 表

	難燃剤	組 成 (重量部)				ゲル化時間
		ポリブチレン テレフタレート	難燃剤	三 酸 化 アンチモン	ガラス繊維	
実施例 3	A	100	12	7	55	1時間以上ゲル化せず
4	B	100	12	7	55	1時間以上ゲル化せず
比較例 7	E	100	12	7	55	12分
8	F	100	10	7	55	1時間以上ゲル化せず

上記表より明らかなように、本発明の難燃性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は難燃性に優れ、成形品の外観、機械特性も優れており、さらには成形時の熱安定性も良好である。

#### 4. 図面の簡単な説明

図1は本発明で用いる式(I)の難燃剤の赤外線吸収スペクトルである。

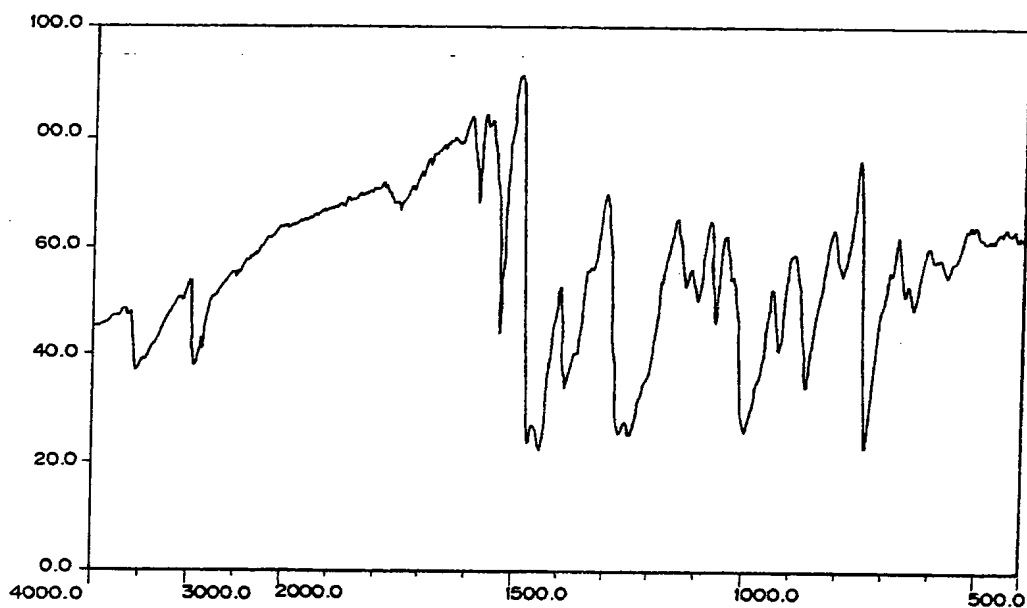


図 1